

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. November 2005 (10.11.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/105815 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07F 5/02**,
H01M 10/40

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000003

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Januar 2005 (03.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 017026.6 2. April 2004 (02.04.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **IGNATYEV, Nikolai**
(Mykola) [UA/DE]; Prinzenstrasse 104, 47058 Duisburg
(DE). **WELZ-BIERMANN, Urs** [DE/DE]; Rebschulweg
8, 64646 Heppenheim (DE). **BISSKY, German** [UA/DE];
Vorm Holz 4, 42119 Wuppertal (DE). **WILLNER, Helge**
[DE/DE]; Foehrenkamp 3, 45481 Mülheim/Ruhr (DE).
KUCHERYNA, Andriy [UA/DE]; Tiergartenstrasse 233,
42117 Wuppertal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

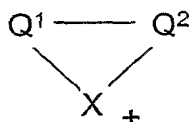
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: IONIC LIQUIDS COMPRISING FLUORALKYLTRIFLUOROBORATE ANIONS

(54) Bezeichnung: IONISCHE FLÜSSIGKEITEN MIT FLUORALKYLTRIFLUORBORAT-ANIONEN



(I)

(57) Abstract: The invention relates to the compounds of formula (I), wherein X,
-Q¹-Q²- and R^F are defined as in claim 1, for use as ionic liquids, and to methods for
producing the same.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), worin X,
-Q¹-Q²- und R^F eine in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben als Ionische Flüssig-
keiten und Verfahren zur ihrer Herstellung.



WO 2005/105815 A1

Ionische Flüssigkeiten mit Fluoralkyltrifluorborat-Anionen

Die Erfindung betrifft Ionische Flüssigkeiten mit Fluoralkyltrifluorborat-Anionen, sowie ein Verfahren zu Ihrer Herstellung.

5

Ionische Flüssigkeiten oder flüssige Salze sind ionische Spezies, die aus einem organischen Kation und einem in der Regel anorganischen Anion bestehen. Sie enthalten keine neutralen Moleküle und weisen meistens Schmelzpunkte kleiner 373 K auf.

10

Das Gebiet der ionischen Flüssigkeiten wird zur Zeit intensiv erforscht, da die Anwendungsmöglichkeiten vielfältig sind. Übersichtsartikel zu ionischen Flüssigkeiten sind beispielsweise R. Sheldon „Catalytic reactions in ionic liquids“, *Chem. Commun.*, 2001, 2399-2407; M.J. Earle, K.R. Seddon “Ionic liquids. Green solvent for the future”, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000), 1391-1398; P. Wasserscheid, W. Keim „Ionische Flüssigkeiten – neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse“, *Angew. Chem.*, 112 (2000), 3926-3945; T. Welton „Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis“, *Chem. Rev.*, 92 (1999), 2071-2083 oder R. Hagiwara, Ya. Ito „Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions“, *J. Fluorine Chem.*, 105 (2000), 221-227).

15

20

25

Die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten, z.B. Schmelzpunkt, thermische und elektrochemische Stabilität, Viskosität, werden stark von der Natur des Anions beeinflusst. Demgegenüber können die Polarität und die Hydrophilie bzw. Lipophilie durch die geeignete Wahl des Kation/Anion-Paares variiert werden. Es besteht insbesondere ein Bedarf an neuen ionischen Flüssigkeiten, die eine niedrige Viskosität haben.

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue sowie thermisch und elektrochemisch als auch Hydrolyse-stabile salzartige Verbindungen mit

niedriger Viskosität, die als ionische Flüssigkeiten verwendet werden können, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen.

5 Die Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen Salze mit einem heterocyclischen Kation und Fluoralkyltrifluorborat-Anionen nach Anspruch 1 gelöst.

Aus EP 1 174 941 sind Alkalimetall- und Ammoniumsalze mit Fluoralkyltrifluorborat-Anionen bekannt, insbesondere Lithium- oder
10 Tetraalkylammoniumsalze, die eine hohe thermische Stabilität und eine hohe ionische Leitfähigkeit besitzen und sich so für den Einsatz als nicht-wässrige Elektrolyte eignen.

Aus EP 1 229 038 ist neben den bisher beschriebenen Fluoralkyltrifluorborat-Salzen auch Tetraethylphosphonium
15 Trifluormethyltrifluorborat bekannt. Es wird zusätzlich beschrieben, dass auch heterocyclische Kationen als Salze mit Fluoralkylboratanionen für den Einsatz als Elektrolyten geeignet sind, ohne diese näher zu offenbaren. Die vorliegende Erfindung ist daher als Auswahlerfindung zu EP 1 229 038 zu betrachten.

20 Aus dem Artikel von Zhi-Bin Zhou et al, J. Fluor. Chem 2004, 125, 471-476 sind die Verbindungen 1-Methyl-3-Ethylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat, 1-Methyl-3-Ethylimidazolium (n-heptafluorpropyl)trifluorborat und 1-Methyl-3-Ethylimidazolium (n-nonafluorbutyl)trifluorborat bekannt, die hiermit vom Schutzzumfang
25 ausgenommen werden.

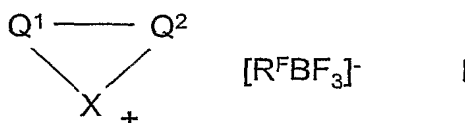
Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Verbindungen der Formel I, wie im folgenden beschrieben zu besonders geeigneten ionischen Flüssigkeiten führen, da ihre Viskosität sehr niedrig ist.
30

Ein wichtiger Unterschied zum Stand der Technik ist weiterhin, dass Verbindungen mit Trifluormethyltrifluorborat-Anionen immer Verbindungen

mit höher perfluoralkylierten Trifluorborat-Anionen gleichgestellt wurden. Es kann im Zuge dieser Erfindung jedoch gezeigt werden, dass Verbindungen mit Kationen gemäß Formel I und dem Trifluormethyltrifluorborat-Anion thermisch instabil sind und somit nicht den Anforderungen gerecht werden.

5

Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der Formel I



10

worin,

X

NR¹ oder N(R¹)₂,

-Q¹-Q²-

-CHR³-CHR⁴-CHR⁵-CHR⁶,

-CR²=CR³-CR⁴=CR⁵-CR⁶= oder

-CR⁷=CR⁸-NR¹⁰-CR⁹=,

15

R¹

jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-10 C-Atomen oder -(CH₂)-R¹¹,

R²-R⁶

Wasserstoff oder Alkyl mit 1-10 C-Atomen,

R⁷-R⁹

Wasserstoff, Alkyl mit 1-10 C-Atomen oder Aryl,

R¹⁰

Alkyl mit 2-10 C-Atomen oder -(CH₂)-R¹¹,

20

R¹¹

perfluoriertes oder teilweise fluoriertes Alkyl mit 1-8 C-Atomen,

R^F

perfluoriertes Alkyl mit 2-8 C-Atomen und

Aryl

Phenyl, fluoriertes Phenyl oder durch Alkyl mit 1-8 C-Atomen substituiertes Phenyl oder fluoriertes Phenyl

25

bedeutet.

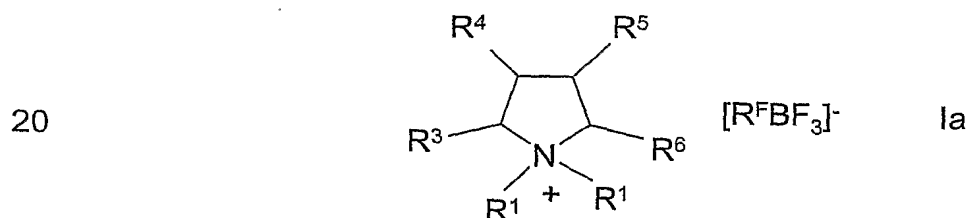
Die C₁-C₁₀-Alkylgruppe ist beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, Propyl, Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, ferner auch Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl, 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl oder Decyl. Die Alkylgruppen können gegebenenfalls vollständig oder teilweise fluoriert sein.

30

Aryl bedeutet Phenyl oder fluoriertes Phenyl ($C_6F_{5-x}H_x$ mit $x = 0-4$), welches ein- oder mehrfach durch C_1 - bis C_8 -Alkyl substituiert sein kann, beispielsweise Methylphenyl, (Methyl)tetrafluorphenyl, Ethylphenyl, Propylphenyl, Isopropylphenyl, tert.-Butylphenyl, Pentylphenyl, Hexylphenyl, Heptylphenyl, Octylphenyl, (Trifluormethyl)phenyl, (Trifluormethyl)tetrafluorphenyl, (Pentafluorethyl)phenyl, (Heptafluorpropyl)phenyl, (Heptafluorpropyl)tetrafluorphenyl, Dimethylphenyl, Diethylphenyl, Di(tert-butyl)phenyl, Tri(tert-butyl)phenyl, Trimethylphenyl oder Bis(trifluormethyl)phenyl.

Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen bedeutet Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, welches gegebenenfalls durch F, Cl oder Br, insbesondere F, substituiert sein kann.

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei $X N(R^1)_2$ und $-Q^1-Q^2-CHR^3-CHR^4-CHR^5-CHR^6$ bedeutet, welche durch die Formel Ia



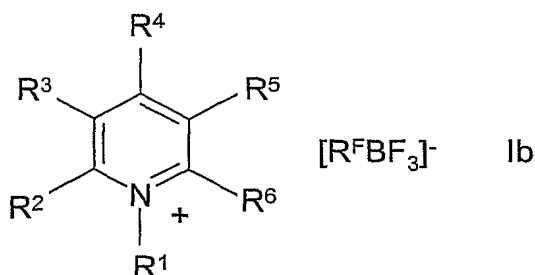
dargestellt werden können und wobei die Substituenten R^F , R^1 und R^3 bis R^6 eine bei Formel I angegebene Bedeutung haben.

25 Verbindungen der Formel Ia zeichnen sich insbesondere durch ihre hohe elektrochemische Stabilität aus. Dies belegt das Cyclovoltammogramm (Figur 1) der Verbindung N-Methyl-N-butylpyrrolidiniumpentafluorethyltrifluorborat.

30 R^F in Formel Ia ist bevorzugt Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Nonafluorbutyl. R^1 in Formel Ia ist bevorzugt C_1 - C_{10} -Alkyl. Die Substituenten R^3 bis R^6 in Formel Ia sind bevorzugt Wasserstoff.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, in denen die zwei Substituenten R^1 unterschiedlich sind.

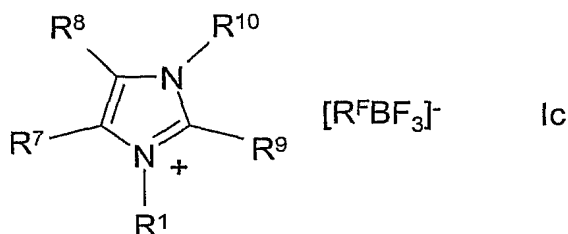
Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei $X NR^1$ und $-Q^1-Q^2-$ $-CR^2=CR^3-CR^4=CR^5-CR^6=$ bedeutet, welche durch die Formel Ib



dargestellt werden können und wobei die Substituenten R^F , R^1 bis R^6 eine bei Formel I angegebene Bedeutung haben.

R^F in Formel Ib ist bevorzugt Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Nonafluorbutyl, besonders bevorzugt Pentafluorethyl. R^1 in Formel Ib ist bevorzugt C_1 - C_{10} -Alkyl. R^2 bis R^6 in Formel Ib ist bevorzugt Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl.

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei $X NR^1$ und $-Q^1-Q^2-$ $-CR^7=CR^8-NR^{10}-CR^9=$ bedeutet, welche durch die Formel Ic



dargestellt werden können und wobei die Substituenten R^F , R^1 und R^7 bis R^{10} eine bei Formel I angegebene Bedeutung haben.

R^F in Formel Ic ist bevorzugt Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Nonafluorbutyl. R^1 und R^{10} in Formel Ic sind bevorzugt C_1 - C_{10} -Alkyl.

Die Substituenten R^7 und R^8 sind bevorzugt Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ic, in denen die Substituenten R^1 und R^{10} unterschiedlich sind.

5 Insbesondere sind die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen bevorzugt

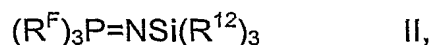
N-Methyl-N-butylpyrroldidinium pentafluorethyltrifluorborat,
N-Methyl-N-hexylpyrroldidinium pentafluorethyltrifluorborat,
N-Methyl-N-octylpyrroldidinium pentafluorethyltrifluorborat,
10 1-Methyl-3-butylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat,
1-Methyl-3-hexylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat,
oder 1,2-Dimethyl-3-butylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I mit dem speziellen
15 Merkmal der niedrigen Viskosität sind insbesondere geeignet zur Verwendung als ionische Flüssigkeit, wobei die Anwendung der ionischen Flüssigkeiten wiederum vorzugsweise als Lösungsmittel, Extraktionsmittel oder wärmeübertragendes Mittel im Vordergrund steht.

20 Die Verbindungen der Formel I können durch Reaktion des entsprechenden Halogenids der Verbindungen der Formel I mit einem Alkali-, Erdalkalimetall- oder Ammonium Perfluoralkyltrifluorborat, hergestellt nach dem Verfahren von Chambers et al., J. Am. Soc. 82 (1960), 5298 oder der EP 1 229 038, synthetisiert werden.

25 Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, wie zuvor beschrieben, im Sinn einer Eintopfsynthese,

dadurch gekennzeichnet, dass
30 in der ersten Stufe eine Verbindung der Formel II



worin

- 7 -

R^F jeweils unabhängig voneinander perfluoriertes Alkyl mit 2-8 C-Atomen, bevorzugt perfluoriertes C_2 - C_4 -Alkyl wobei alle drei Substituenten R^F gleich sind, und

5 R^{12} jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-8 C-Atomen, Alkoxy mit 1-8 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomten, Halogen (F, Cl oder Br) oder Aryl bedeutet,

mit einem Fluorid der Formel III



10 worin

M Ammonium, Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der Gruppe 11 oder 12 ist

und einem Borsäureester der Formel IV



worin

R^{13} jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-8 C-Atomen oder Aryl bedeutet,

umgesetzt werden und das resultierende Salz der Formel V



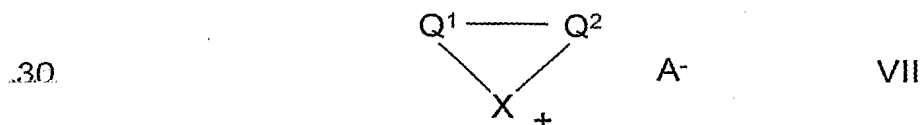
worin M, R^F und R^{13} eine der zuvor genannten Bedeutungen hat, in der zweiten Stufe mit HF umgesetzt wird

und das resultierende Salz der Formel VI,



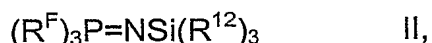
worin R^F eine zuvor genannte Bedeutung hat,

in der dritten Stufe mit einer Verbindung der Formel VII



worin X und -Q¹-Q²- eine bei Formel I in Anspruch 1 bis 4 angegebene Bedeutung hat und A⁻ Alkylsulfat, Alkylsulfonat, Trifluormethansulfonat, Tetrafluorborat, Acetat, Trifluoracetat, Bis(perfluoralkyl)phosphinat, F⁻, HF₂⁻, Cl⁻, Br⁻ oder I⁻ bedeutet,
 5 umgesetzt wird.

Verbindungen der Formel II



worin

10 R^F jeweils unabhängig voneinander perfluoriertes Alkyl mit 2-8 C-Atomen, bevorzugt perfluoriertes C₂-C₄-Alkyl wobei alle drei Substituenten R^F gleich sind und

R¹² jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-8 C-Atomen, Alkoxy mit 1-8 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, Halogen (F, Cl oder Br) oder Aryl
 15 bedeutet sind neu.

Bekannt sind ähnliche Verbindungen aus EP 0 250 999 und EP 0 137 389, insbesondere (Phenyl)₃P=NSi(CH₃)₃.

20 Die erfindungsgemäß eingesetzten N-Silyl-tris(perfluoralkyl)phosphazene (synonyme Bezeichnungen sind N-Silyl-tris(perfluoralkyl)iminophosphorane oder N-Silyl-tris(perfluoralkyl)phosphinimine) sind in Bezug auf EP 0 250 999 als Auswahl anzusehen.

25 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, worin R^F ein perfluoriertes Alkyl mit 2 bis 4 C-Atomen ist. Bevorzugt sind ebenfalls Verbindungen der Formel II, worin R¹² ein Alkyl mit 1-4 C-Atomen ist.

Besonders bevorzugte Verbindungen sind Verbindungen der Formel II, worin R^F ein perfluoriertes Alkyl mit 2-4 C-Atomen und worin R¹² Alkyl mit
 30 1-4 C-Atomen ist, beispielsweise (C₂F₅)₃P=NSi(CH₃)₃, (C₃F₇)₃P=NSi(CH₃)₃, (C₄F₉)₃P=NSi(CH₃)₃, (C₂F₅)₃P=NSi(C₂H₅)₃, (C₃F₇)₃P=NSi(C₂H₅)₃, (C₄F₉)₃P=NSi(C₂H₅)₃, (C₂F₅)₃P=NSi(C₃H₇)₃, (C₃F₇)₃P=NSi(C₃H₇)₃,

$(C_4F_9)_3P=NSi(C_3H_7)_3$, $(C_2F_5)_3P=NSi(C_4H_9)_3$, $(C_3F_7)_3P=NSi(C_4H_9)_3$ oder $(C_4F_9)_3P=NSi(C_4H_9)_3$.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen sind $(C_2F_5)_3P=NSi(CH_3)_3$, $(C_4F_9)_3P=NSi(CH_3)_3$.

5

Zur Trifluormethylierung von organischen Verbindungen oder zur Synthese des bekannten Trifluormethyltrifluorborat-Anions eignen sich die Verbindungen $(CF_3)_3P=NSi(CH_3)_3$, $(CF_3)_3P=NSi(C_2H_5)_3$, $(CF_3)_3P=NSi(C_3H_7)_3$ oder $(CF_3)_3P=NSi(C_4H_9)_3$, insbesondere die Verbindung $(CF_3)_3P=NSi(CH_3)_3$.

10

Verbindungen der Formel II werden durch Reaktion eines Difluortris(perfluoralkyl)phosphorans $(R^F)_3PF_2$ mit einem Silylamin $[(R^{12})_3Si]_2NH$ oder einem Silylamid $[(R^{12})_3Si]_2N^+K^+$ erhalten, wobei die Substituenten R^F und R^{12} eine zuvor angegebene Bedeutung haben und K^+ Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} oder Cu^+ bedeutet (die Ladungsneutralität ist hierbei nach allgemeinem Verständnis zu beachten), wobei jedoch auch Verbindungen der Formel II durch dieses Verfahren hergestellt werden können, bei denen R^F zusätzlich zur zuvor genannten Bedeutung auch Trifluormethyl bedeuten kann.

15

20

Die Reaktion wird vorteilhaft lösungsmittelfrei durchgeführt, wobei Temperaturen von 10-150°C, bevorzugt 50-120°C, besonders bevorzugt von 60-90°C, geeignet sind.

25

Die Reaktion kann jedoch alternativ auch in Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 10 und 150°C stattfinden. Geeignete Lösungsmittel sind hier Benzol, Hexan, Acetonitril, Dioxan oder Dimethoxyethan.

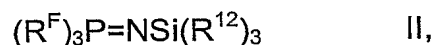
30

N-Silyl-tris(perfluoralkyl)phosphinimine sind stabile Flüssigkeiten, die zum Teil auch luftstabil sind. Perfluoralkyl bedeutet hierbei eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen. Sie eignen sich hervorragend als

Perfluoralkylierungsmittel. Bei Zugabe von starken Basen werden Perfluoralkylanionen freigesetzt, die mit den unterschiedlichsten Elektrophilen reagieren können, beispielsweise mit Carbonylgruppen.

- 5 N-Silyl-tris(perfluoralkyl)phosphinimine der Formel II eignen sich insbesondere erfindungsgemäß zur Erzeugung von Perfluoralkyltrifluorborat-Anionen mit 1 bis 8 C-Atomen und zur Synthese von Verbindungen der Formel I, wie zuvor beschrieben.

- 10 Zur Synthese der Verbindungen der Formel I wird in einer ersten Stufe eine Verbindung der Formel II



wie zuvor beschrieben,

mit einem Fluorid der Formel III

- 15 $MF \quad III,$

worin

M Ammonium, Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der Gruppe 11 oder 12 ist

und einem Borsäureester der Formel IV

- 20 $B(OR^{13})_3 \quad IV,$

worin

R^{13} jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-8 C-Atomen oder Aryl bedeutet,

zu dem Salz der Formel V

- 25 $M[R^F B(OR^{13})_3] \quad V$

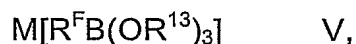
umgesetzt.

- 30 Geeignete Verbindungen der Formel III sind NaF, KF, RbF, CsF, MgF_2 , Tetraalkylammoniumfluorid, AgF oder CdF_2 . Besonders bevorzugt wird KF eingesetzt.

Geeignete Borsäureester der Formel IV sind Borsäuretrimethylester, Borsäuretriethylester, Borsäuretripropylester, Borsäure-tri(tert-butyl)ester oder Borsäuretriphenylester, insbesondere Borsäuretrimethylester.

- 5 Die Reaktion der ersten Stufe wird in einem organischen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 0 und 120°C, bevorzugt zwischen 20 und 100°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 80°C und bevorzugt unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Diglyme oder Triglyme. Besonders
10 bevorzugt wird Dimethoxyethan verwendet.

Das entstandene Salz der Formel V



- wobei R^F und R^{13} eine der zuvor angegebenen Bedeutungen hat und M
15 Ammonium, Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der Gruppe 11 oder 12 ist,
kann ohne weitere Reinigung im Sinne einer Eintopfreaktion weiter mit HF umgesetzt werden.

- 20 Es ist hierbei ein generelles Verständnis, dass es im Rahmen der erfindungsgemäßen Eintopfsynthese möglich ist, zunächst das verwendete Lösungsmittel abzudestillieren und den Rückstand erneut in einem Lösungsmittel aufzunehmen. Dieser Vorgang entspricht keiner Isolierung. Beispielsweise kann das Lösungsmittel Tetrahydrofuran nicht bei der
25 Umsetzung mit HF eingesetzt werden, da es ebenfalls mit HF reagieren würde. Ein Wechsel des Lösungsmittels ist daher für eine erfolgreiche Umsetzung zu einer Verbindung der Formel VI zwangsläufig notwendig.

- Die Umsetzung mit HF erfolgt bevorzugt in dem Lösungsmittel der ersten
30 Stufe, wobei Tetrahydrofuran ausgenommen wird, bei Temperaturen von -10 bis 60°C, bevorzugt bei 0 bis 40°C, besonders bevorzugt bei

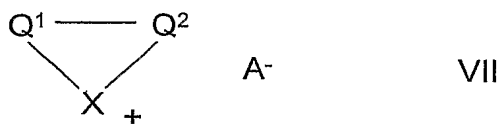
Raumtemperatur. Ohne Isolierung, eventuell nach vorherigem Abdestillieren des Lösungsmittels, wird das erhaltene Salz der Formel VI,



worin R^F eine zuvor genannte Bedeutung hat und

5 M Ammonium, Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der Gruppe 11 oder 12 ist,

in der dritten Stufe mit einer Verbindung der Formel VII



10

worin X und $-Q^1-Q^2-$ eine bei Formel I oder bevorzugt angegebene Bedeutung hat und A^- Alkylsulfat, Alkylsulfonat, Trifluormethansulfonat, Tetrafluorborat, Acetat, Trifluoracetat, Bis(perfluoralkyl)phosphinat, F^- , HF_2^- , Cl^- , Br^- oder I^- bedeutet, bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C, bevorzugt bei 10°C-50°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur, umgesetzt.

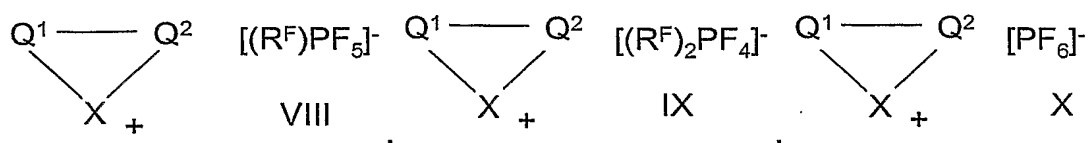
15

Dieser dritte Reaktionsschritt kann in Wasser oder in einem Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Diglyme oder Triglyme, oder in dem reinen organischen Lösungsmittel durchgeführt werden.

20

Aus dem dritten Reaktionsschritt erhält man zwangsläufig ein Gemisch der erfindungsgemäßen Salze der Formel I, wie zuvor definiert, wobei auch die Unterformeln Ia, Ib und Ic mit eingeschlossen sind, mit Salzen der Formel VIII, IX und X

25



wobei X, $-Q^1-Q^2-$ und R^F die selbe Bedeutung haben, wie für die Salze der Formel I oder der Unterformeln Ia, Ib und Ic, bildend VIIIa, VIIIb, VIIIc, IXa, IXb, IXc, Xa, Xb und Xc.

30

Die Verbindung der Formel II ist daher in der Lage, ein, zwei oder alle drei am P gebundene Perfluoralkylgruppen in der Umsetzung abzugeben.

- 5 Die entstehende Mischung kann 50-75 mol% Verbindungen der Formel I und 25-50 mol% Verbindungen der Formeln VIII, IX und X enthalten. Die Mischung der Phosphat-Salze der Formeln VIII, IX und X kann aus 0-75 mol% Verbindung der Formel VIII, 0-50 mol% Verbindung der Formel IX und 0-25 mol% Verbindung der Formel X bestehen.

- 10 Die Mischung der Salze der Formel I, VIII, IX und/oder X eignet sich erfindungsgemäß ebenfalls zur Verwendung als ionische Flüssigkeit. Eine Auftrennung der Salze ist nach bekannten Methoden möglich, insbesondere nach den Methoden, die in den Beispielen angegeben sind.

- 15 Die ersten beiden Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind jedoch auch so zu verstehen, dass mit Hilfe dieser Reaktionen Salze der Formel VI,



- 20 worin R^F eine zuvor genannte Bedeutung hat und M Ammonium, Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der Gruppe 11 oder 12 ist, in einem neuen Verfahren gezielt hergestellt werden können, wobei diesbezüglich der Substituent R^F auch Trifluormethyl umfassen kann. Nach einem solchen Verfahren können insbesondere die folgenden
- 25 Verbindungen synthetisiert werden:
 $K[CF_3 BF_3]$, $K[C_2F_5 BF_3]$, $K[C_3F_7 BF_3]$, $K[C_4F_9 BF_3]$, $Rb[C_2F_5 BF_3]$,
 $Rb[C_4F_9 BF_3]$, $Ag[C_2F_5 BF_3]$, $Ag[C_4F_9 BF_3]$ oder $Cs[C_2F_5 BF_3]$.

- 30 Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen ist durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

Die NMR-Spektren wurden an Lösungen in deuterierten Lösungsmitteln bei 20°C an einem Bruker Avance 250 Spektrometer gemessen. Die Meßfrequenzen der verschiedenen Kerne sind: ^1H : 250,13 MHz, ^{19}F : 235,357 MHz und ^{31}P : 101.254 MHz. Die Methode der Referenzierung wird bei jedem Spektrum bzw. bei jedem Datensatz separat angegeben.

Beispiel 1: Synthese der Ausgangsstoffe

A) Synthese von N-Trimethylsilyl tris(pentafluorethyl)phosphazen

2 (C₂F₅)₃PF₂ + 3[(CH₃)₃Si]₂NH \longrightarrow 2 (C₂F₅)₃P=NSi(CH₃)₂ + 4(CH₃)₃SiF \uparrow + NH₃ \uparrow

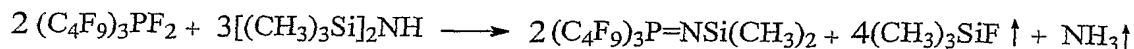
210,4 g (0,49 mol) Tris(pentafluorethyl)difluorphosphoran werden mit 123,0 g (0,76 mol) Bis(trimethylsilyl)amin in einer entsprechenden Apparatur gemischt und für 3 Stunden bei Temperaturen des Ölbad von 80°-90°C gerührt. Das entstehende N-Trimethylsilyl tris(pentafluorethyl)phosphazen kann ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt werden. Zur Charakterisierung der Verbindung wird bei Atmosphärendruck abdestilliert. Man erhält 204,2 g N-Trimethylsilyl tris(pentafluorethyl)phosphazen mit einem Siedepunkt von 143-145°C, das entspricht einer Ausbeute von 87%.

^{19}F NMR, ppm (CDCl₃, interne Referenz: CCl₃F): -79,08 m (CF₃), -118,59 dm (CF₂), $^2J_{\text{P,F}}$ = 85 Hz.

^1H NMR, ppm (CDCl₃, Referenz TMS): 0,07 br.s (CH₃).

^{31}P NMR, ppm (CDCl₃, Referenz: 85% H₃PO₄): -41,07 hep, $^2J_{\text{P,F}}$ = 85 Hz.

B) N-Trimethylsilyl tris(nonafluorbutyl)phosphazen



Analog zu Beispiel 1A) werden 72,0 g (99,2 mmol)

Tris(nonafluorbutyl)difluorphosphoran mit 24,9 g (154,3 mmol)

5 Bis(trimethylsilyl)amin umgesetzt. Man erhält 64,0 g N-Trimethylsilyl tris(nonafluorbutyl)phosphazen, das entspricht einer Ausbeute von 83,2 %. Sdp.: 108-110°C bei 2,27 kPa.

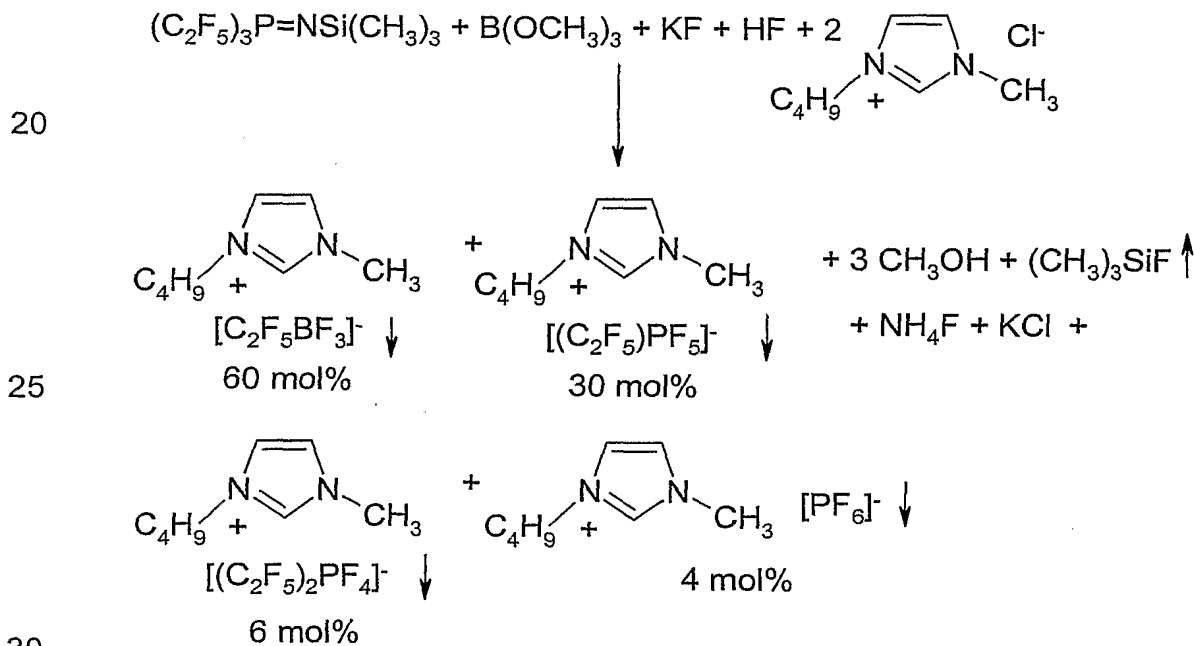
^{19}F NMR, ppm (ohne Lösungsmittel, Acetonitril- D_3 -film, interne Referenz: CCl_3F): -82,38 t (CF_3), -113,72 dm (CF_2), -118,92 m (CF_2), -126,93 m (CF_2), $^4J_{\text{F},\text{F}} = 9,1$ Hz, $^2J_{\text{P},\text{F}} = 87$ Hz.

^1H NMR, ppm (ohne Lösungsmittel, Acetonitril- D_3 -film, externe Referenz: TMS): -0,70 br.s (CH_3).

^{31}P NMR, ppm (ohne Lösungsmittel, Acetonitril- D_3 -film, Referenz: 85% H_3PO_4): -42,09 hep, $^2J_{\text{P},\text{F}} = 87$ Hz.

Beispiel 2:

Synthese von 1-Methyl-3-butylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat



3,32 g (57,1 mmol) sprühgetrocknetes KF und 10,4 g (100 mmol)

Borsäuretrimethylester werden in 100 ml trockenem 1,2-Dimethoxyethan

- gelöst. Zu dieser Lösung werden unter Schutzgas 30,0 g (63,1 mmol) N-Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)phosphazen, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$, tropfenweise bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren auf 60°C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt, bis sich das KF komplett gelöst hat. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der ölige Rückstand in 100 ml 1,2-Dimethoxyethan aufgenommen. Zu dieser Lösung werden 20,0 g (1 mol) HF unter Kühlung der Reaktionsmischung mit einem Eisbad zugegeben. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die überschüssige Säure HF abdestilliert und der Rückstand in 200 ml Wasser aufgenommen. Zu dieser Lösung werden 25,2 g (144,27 mmol) 1-Methyl-3-butylimidazoliumchlorid in 50 ml Wasser zugegeben. Die untere Phase, die die Mischung der neuen Imidazoliumsalze enthält, wird abgetrennt.
- Nach Trocknen bei 7 Pa und 50°C erhält man eine Mischung der Salze 1-Methyl-3-butylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat (ca. 60 mol%), 1-Methyl-3-butylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat (ca. 30 mol%), 1-Methyl-3-butylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat (ca. 6 mol%) und 1-Methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphat (ca. 4 mol%).
- Wäscht man hingegen die untere Phase mehrmals mit 100 ml Wasser, so wird das (Pentafluorethyl)pentafluorophosphat und die anderen Phosphate vom Pentaethyltrifluorborat abgetrennt. Das Borat wird darauf bei 7 Pa und 50°C getrocknet.
- Man erhält 13,7 g 1-Methyl-3-butylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat als Flüssigkeit, das entspricht einer Ausbeute von 70,2 %, bezogen auf KF.
- ^{11}B NMR: ppm (Acetonitril- D_3 ; externe Referenz: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$): -0.60 qt; $J_{\text{B,F}}^1 = 40.9$ Hz ; $J_{\text{B,F}}^2 = 20.3$ Hz.
- ^{19}F NMR: ppm (Acetonitril- D_3 ; interne Referenz: CCl_3F): -83.20 q (CF_3); -135.98 q (CF_2); -152.84 q,q (BF_3); $^1J_{\text{B,F}} = 41$ Hz; $^2J_{\text{B,F}} = 19.6$ Hz; $^4J_{\text{F,F}} = 5.0$ Hz.

^1H NMR: ppm (Acetonitril- D_3 ; Referenz: TMS): 0.95 t (CH_3); 1.34 m (CH_2); 1.82 t,t (CH_2); 3.83 s (CH_3); 4.13 t (CH_2); 7.33 d,d (CH); 7.36 d,d (CH); 8.39 br.s (CH); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz; $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz; $\text{J}_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz.

- 5 Die Phosphate können nach bekannten Methoden aus der wässrigen Phase isoliert werden.

1-Methyl-3-butylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat

- 10 ^{19}F NMR (CD_3CN ; interne Referenz CCl_3F): -70.14 d,d,m (PF_4); -73.50 d,quin (PF); -82.46 quin,m (CF_3); -118.79 d,quin (CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 827$ Hz; $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 720$ Hz; $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 91$ Hz; $^2\text{J}_{\text{F,F}} = 47$ Hz; $^3\text{J}_{\text{F,F}} = 9.2$ Hz; $^4\text{J}_{\text{F,F}} = 7.6$ Hz.

1-Methyl-3-butylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat

- 15 ^{19}F NMR (CD_3CN , interne Referenz: CCl_3F): -71.59 d,m (PF_4); -82.27 quin,d,t (2CF_3); -118.99 d,quin,q (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 916$ Hz; $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 100$ Hz; $^3\text{J}_{\text{P,F}} = 2.4$ Hz; $^3\text{J}_{\text{F,F}} = 9.2$ Hz; $^3\text{J}_{\text{F,F}} = 1.1$ Hz; $^4\text{J}_{\text{F,F}} = 7.4$ Hz.

1-Methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphat

^{19}F NMR (CD_3CN , interne Referenz: CCl_3F): -71.53 d (PF_4); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 707$ Hz.

- 20 Analog zu diesem Beispiel werden folgende Gemische und auch isolierte Verbindungen hergestellt

- A) 1,2-Dimethyl-3-butylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-butylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-butylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphat;
- 25

- B) 1-Methyl-3-ethylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-ethylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-ethylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-ethylimidazolium hexafluorophosphat;
- 30

5 C) 1-Methyl-3-i-propylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-i-propylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorphosphat und/oder 1-Methyl-3-i-propylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat und/oder 1-Methyl-3-i-propylimidazolium hexafluorphosphat;

10 D) 1-Methyl-3-n-propylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-n-propylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorphosphat und/oder 1-Methyl-3-n-propylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat und/oder 1-Methyl-3-n-propylimidazolium hexafluorphosphat;

15 E) 1-Methyl-3-pentylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-pentylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorphosphat und/oder 1-Methyl-3-pentylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat und/oder 1-Methyl-3-pentylimidazolium hexafluorphosphat;

20 F) 1-Methyl-3-hexylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-hexylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorphosphat und/oder 1-Methyl-3-hexylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat und/oder 1-Methyl-3-hexylimidazolium hexafluorphosphat;

25 G) 1-Methyl-3-heptylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-heptylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorphosphat und/oder 1-Methyl-3-heptylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat und/oder 1-Methyl-3-heptylimidazolium hexafluorphosphat;

30

- 5 H) 1-Methyl-3-octylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-octylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorphosphat und/oder 1-Methyl-3-octylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat und/oder 1-Methyl-3-octylimidazolium hexafluorphosphat;
- 10 I) 1-Methyl-3-nonylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-nonylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorphosphat und/oder 1-Methyl-3-nonylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat und/oder 1-Methyl-3-nonylimidazolium hexafluorphosphat;
- 15 J) 1-Methyl-3-decylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-decylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorphosphat und/oder 1-Methyl-3-decylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat und/oder 1-Methyl-3-decylimidazolium hexafluorphosphat;
- 20 K) 1,2-Dimethyl-3-ethylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-ethylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorphosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-ethylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-ethylimidazolium hexafluorphosphat;
- 25 L) 1,2-Dimethyl-3-i-propylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-i-propylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorphosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-i-propylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-i-propylimidazolium hexafluorphosphat;
- 30 M) 1,2-Dimethyl-3-n-propylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-n-propylimidazolium

(pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-n-propylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-n-propylimidazolium hexafluorophosphat;

5 N) 1,2-Dimethyl-3-pentylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-pentylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-pentylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-pentylimidazolium hexafluorophosphat;

10

O) 1,2-Dimethyl-3-hexylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-hexylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-hexylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-hexylimidazolium hexafluorophosphat;

15

P) 1,2-Dimethyl-3-heptylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-heptylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-heptylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-heptylimidazolium hexafluorophosphat;

20

Q) 1,2-Dimethyl-3-octylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-octylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-octylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphat;

25

R) 1,2-Dimethyl-3-nonylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-nonylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-

30

nonylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-nonylimidazolium hexafluorophosphat;

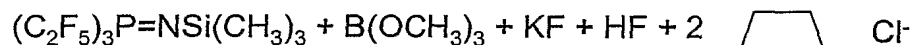
5 S) 1,2-Dimethyl-3-decylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-decylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-decylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-decylimidazolium hexafluorophosphat;

10 T) 1-Ethyl-3-butylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Ethyl-3-butylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1-Ethyl-3-butylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1-Ethyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphat.

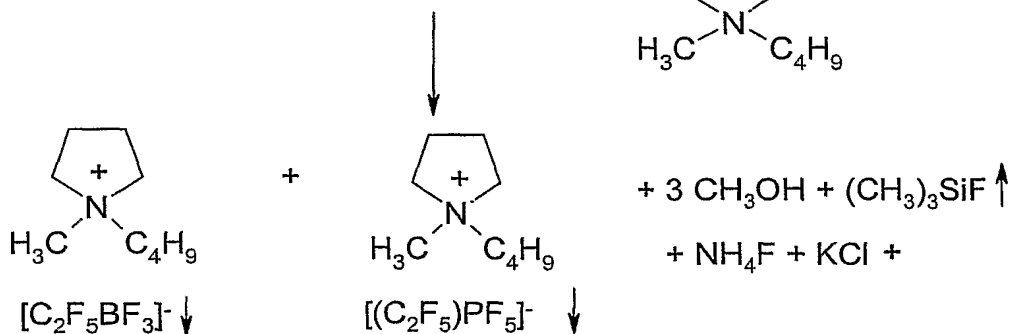
15

Beispiel 3:

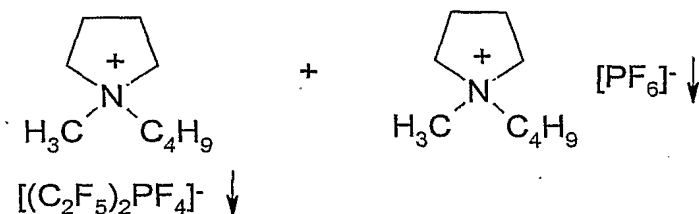
Synthese von N-Methyl-N-butylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat



20



25



30

Analog zu Beispiel 2 werden 1,67 g (28,7 mmol) sprühgetrocknetes KF, 6,24 g (60,1 mmol) Borsäuremethylester, 15,0 g (31,6 mmol) N-Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)phosphazen, 15 g (0,75 mol) HF und 11,5 g (64,7 mmol) N-Methyl-N-butylpyrrolidiniumchlorid umgesetzt.

5

Die untere Phase wird analog zu Beispiel 2 von der wässrigen Phase separiert und mit kleinen Portionen Wasser gewaschen. Sie besteht aus der Mischung der Salze N-Methyl-N-butylpyrrolidinium

pentafluorethyltrifluorborat und N-Methyl-N-butylpyrrolidinium
10 (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-butylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-butylpyrrolidinium hexafluorophosphat. Diese feste untere Phase wird in 40 ml Ethanol aufgenommen und es werden 100 ml Wasser zugegeben, wonach N-Methyl-N-butylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat ausfällt.
15 Diese Umkristallisation wird noch drei Mal zur weiteren Reinigung von den Phosphaten durchgeführt und der Feststoff danach im Vakuum bei 7 Pa und 50°C getrocknet.

Man erhält 6,9 g N-Methyl-N-butylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat, das entspricht einer Ausbeute von 73,1 %, bezogen auf KF.

20 Smp.: 79-81°C.

^{11}B NMR: ppm (Acetonitril- D_3 ; externe Referenz: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$): -0.47 tq; $J_{\text{B,F}}^1 = 40.9$ Hz; $J_{\text{B,F}}^2 = 20.7$ Hz.

^{19}F NMR: ppm (Acetonitril- D_3 ; interne Referenz: CCl_3F): -83.20 q (CF_3);
25 -136.00 q (CF_2); -152.90 q,q (BF_3); $J_{\text{B,F}}^1 = 41$ Hz; $J_{\text{B,F}}^2 = 19.6$ Hz; $J_{\text{F,F}}^4 = 4.6$ Hz.

^1H NMR: ppm (Acetonitril- D_3 ; Referenz: TMS): 0.98 t (CH_3); 1.38 t,q (CH_2); 1.73 m (CH_2); 2.17 m (2CH_2); 2.94 s (CH_3); 3.40 m (2CH_2); 3.22 t,t (CH_2);
30 $J_{\text{H,H}}^3 = 7.4$ Hz; $J_{\text{H,H}}^3 = 4.3$ Hz; $J_{\text{H,H}}^2 = 4.1$ Hz.

N-Methyl-N-butylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und die anderen Phosphate können nach bekannten Methoden aus der wässrigen ethanolischen Phase isoliert werden.

- 5 Analog zu diesem Beispiel werden folgende Gemische und auch isolierte Verbindungen hergestellt:
- A) N-Methyl-N-ethylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-ethylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-ethylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-ethylpyrrolidinium hexafluorophosphat;
- 10 B) N-Methyl-N-i-propylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-i-propylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-i-propylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-i-propylpyrrolidinium hexafluorophosphat;
- 15 C) N-Methyl-N-propylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-propylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-propylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-propylpyrrolidinium hexafluorophosphat;
- 20 D) N-Methyl-N-pentylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-pentylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-pentylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-pentylpyrrolidinium hexafluorophosphat;
- 25 E) N-Methyl-N-hexylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-hexylpyrrolidinium
- 30

(pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-hexylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-hexylpyrrolidinium hexafluorophosphat;

5 F) N-Methyl-N-heptylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-heptylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-heptylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-heptylpyrrolidinium hexafluorophosphat;

10 G) N-Methyl-N-octylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-octylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-octylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-octylpyrrolidinium hexafluorophosphat;

15 H) N-Methyl-N-nonylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-nonylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-nonylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-nonylpyrrolidinium hexafluorophosphat;

20 I) N-Methyl-N-decylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-decylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-decylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-decylpyrrolidinium hexafluorophosphat;

25 J) N,N-Dimethyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Dimethyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Dimethyl-pyrrolidinium

bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Dimethyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat;

5 K) N,N-Diethyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Diethyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Diethyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Diethyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat;

10 L) N,N-Di(i-propyl)-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Di(i-propyl)-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Di(i-propyl)-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Di(i-propyl)-pyrrolidinium hexafluorophosphat;

15 M) N,N-Dipropyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Dipropyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Dipropyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Dipropyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat;

20 N) N,N-Dibutyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Dibutyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Dibutyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Dibutyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat;

25 O) N,N-Dipentyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Dipentyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Dipentyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Dipentyl-pyrrolidinium
30 hexafluorophosphat;

P) N,N-Dihexyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Dihexyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Dihexyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Dihexyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat;

5

Q) N,N-Diheptyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Diheptyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Diheptyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Diheptyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat;

10

R) N,N-Dioctyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Dioctyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Dioctyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Dioctyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat;

15

S) N,N-Dinonyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Dinonyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Dinonyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Dinonyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat;

20

T) N,N-Didecyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Didecyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Didecyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Didecyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat.

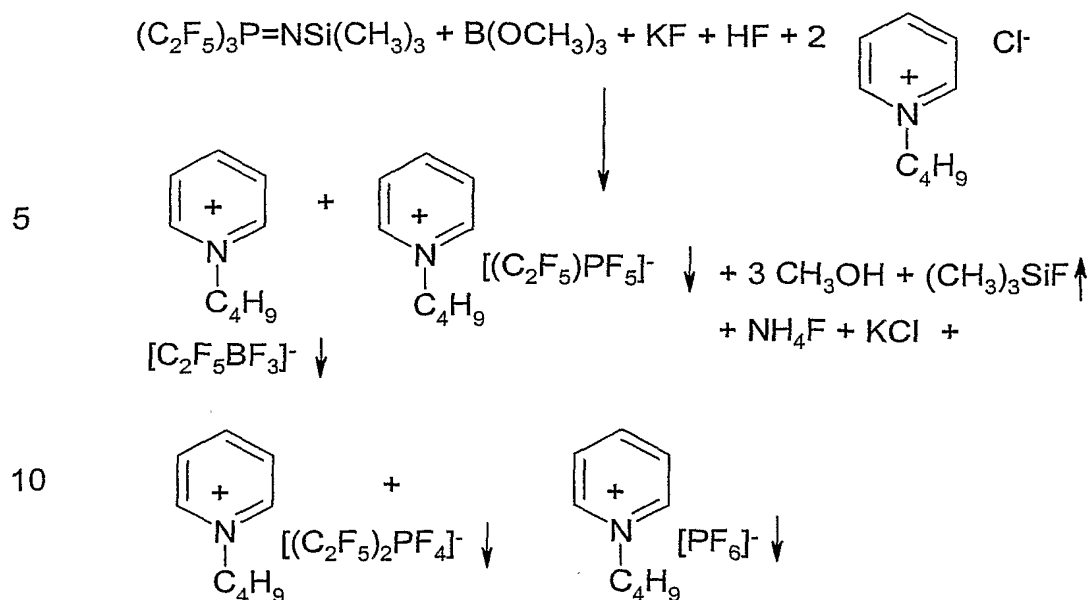
25

Beispiel 4:

Synthese von N-Butylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat

30

- 27 -



15 Analog zu Beispiel 2 werden 1,67 g (28,7 mmol) sprühgetrocknetes KF, 6,24 g (60,1 mmol) Borsäuremethylester, 15,0 g (31,6 mmol) N-Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)phosphazen, 15 g (0,75 mol) HF und 11,3 g (65,8 mmol) N-Butylpyridiniumchlorid umgesetzt.

Die untere Phase mit der Mischung der Salze N-Butylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat und N-Butylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Butylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Butylpyridinium hexafluorophosphat wird von der wässrigen Phase getrennt und 10 Mal mit 70 ml Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Wassers wird der ölige Rückstand wieder mit Wasser gewaschen und so die Phosphate abgetrennt.

25 Nach trocknem im Vakuum bei 7 Pa und 50°C erhält man 7,4 g N-Butylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat, das entspricht einer Ausbeute von 79,8 %.

30 ^{11}B NMR: ppm (Acetonitril- D_3 ; externe Referenz: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$): -0.59 tq; $J^1_{\text{B,F}} = 40.8 \text{ Hz}$; $J^2_{\text{B,F}} = 20.3 \text{ Hz}$.

^{19}F NMR: ppm (Acetonitril- D_3 ; interne Referenz: CCl_3F): -83.22 q (CF_3) ;
-135.99 q (CF_2); -152.93 q,q (BF_3); $^1\text{J}_{\text{B,F}} = 41$ Hz; $^2\text{J}_{\text{B,F}} = 19.6$ Hz; $^4\text{J}_{\text{F,F}} = 4.6$
Hz.

5 ^1H NMR: ppm (Acetonitril- D_3 ; Referenz: TMS): 0.97 t (CH_3); 1.39 t,q (CH_2);
1.96 m (CH_2); 4.53 t (CH_2); 8.03 d,d (2CH); 8.51 t,t (CH); 8.70 d (2CH);
 $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz; $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz; $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz; $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz; $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 5.5$ Hz;
 $^4\text{J}_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz.

10 N-Butylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und die anderen
Phosphate können nach bekannten Methoden aus der wässrigen Phase
isoliert werden.

Analog zu diesem Beispiel werden folgende Gemische und auch isolierte
Verbindungen hergestellt:

15 A) N-Methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch
mit N-Methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-
Methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-
Methylpyridinium hexafluorophosphat;

20 B) N-Ethylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch
mit N-Ethylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-
Ethylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-
Ethylpyridinium hexafluorophosphat;

25 C) N-(i-Propyl)pyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im
Gemisch mit N-(i-Propyl)pyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat
und/oder N-(i-Propyl)pyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat
und/oder N-(i-Propyl)pyridinium hexafluorophosphat;

30 D) N-Propylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch
mit N-Propylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-

Propylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Propylpyridinium hexafluorophosphat;

5 E) N-Pentylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Pentylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Pentylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Pentylpyridinium hexafluorophosphat;

10 F) N-Hexylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Hexylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Hexylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Hexylpyridinium hexafluorophosphat;

15 G) N-Heptylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Heptylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Heptylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Heptylpyridinium hexafluorophosphat;

20 H) N-Octylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Octylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Octylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Octylpyridinium hexafluorophosphat;

25 I) N-Nonylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Nonylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Nonylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Nonylpyridinium hexafluorophosphat;

30 J) N-Decylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Decylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Decylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Decylpyridinium hexafluorophosphat;

- 5 K) N-Methyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphat;
- 10 L) N-Ethyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Ethyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Ethyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Ethyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphat;
- 15 M) N-(i-Propyl)-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-(i-Propyl)-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-(i-Propyl)-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-(i-Propyl)-4-methylpyridinium hexafluorophosphat;
- 20 N) N-Propyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Propyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Propyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Propyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphat;
- 25 O) N-Butyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Butyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Butyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Butyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphat;
- 30

- 5 P) N-Pentyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Pentyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Pentyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Pentyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphat;
- 10 Q) N-Hexyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Hexyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Hexyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Hexyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphat;
- 15 R) N-Heptyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Heptyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Heptyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Heptyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphat;
- 20 S) N-Octyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Octyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Octyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Octyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphat;
- 25 T) N-Nonyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Nonyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Nonyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Nonyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphat;
- 30 U) N-Decyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Decyl-4-methylpyridinium

- (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Decyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Decyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphat;
- 5 V) N-Methyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;
- 10 W) N-Ethyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Ethyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Ethyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Ethyl-3-methylpyridinium
- 15 hexafluorophosphat;
- X) N-(i-Propyl)-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-(i-Propyl)-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-(i-Propyl)-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-(i-Propyl)-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;
- 20 Y) N-Propyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Propyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Propyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Propyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;
- 25 Z) N-Butyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Butyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Butyl-3-methylpyridinium
- 30

bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Butyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;

5 A1) N-Pentyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Pentyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Pentyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Pentyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;

10 B1) N-Hexyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Hexyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Hexyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Hexyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;

15 C1) N-Heptyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Heptyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Heptyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Heptyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;

20 D1) N-Octyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Octyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Octyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Octyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;

25 E1) N-Nonyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Nonyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Nonyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Nonyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;

30

F1) N-Decyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Decyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Decyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Decyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat.

Beispiel 5: Viskositätsdaten

In der folgenden Tabelle 1 sind Viskositätsdaten aufgeführt. Die Viskosität wurde mit einem Viskosimeter SVM3000 der Firma Anton Paar, Österreich ermittelt, wobei die Standardprozedur durchgeführt wurde, wie sie in dem Begleitmaterial zum Viskosimeter beschrieben wird.

Tabelle 1: Viskositätsdaten

Verbindung	Viskosität, cP (mPa·s)			
	20°C	40°C	60°C	80°C
1-Butyl-3-methyl-imidazolium (pentafluorethyl)trifluorborat	70	32	18	11
1-Butylpyridinium (pentafluorethyl)trifluorborat	86	37	19	11

Beispiel 6: Cyclovoltammogramm, Fig. 1

Die Messung der elektrochemischen Stabilität von N-Butyl-N-methylpyrrolidinium (pentafluorethyl)trifluorborat wurde mit einem Potentiostat Autolab TGSTAT 30 von ECO-Chemie durchgeführt.

Arbeitselektrode: Glassy Carbon

Gegenelektrode: Platin disk

Referenzelektrode: Ag/Ag⁺

Scan rate: 20 mV/S

N-Butyl-N-methylpyrrolidinium (pentafluorethyl)trifluorborat wird 0.5 molar in Acetonitril gelöst und die Lösung in einer Glove-Box unter Argon bei Raumtemperatur vermessen.

- 5 Das Cyclovoltamogramm der Figur 1 zeigt, dass die Verbindung eine hohe elektrochemische Stabilität im Bereich von -3 bis +4 V besitzt (Null ist für E° von Ferrocen referenziert).

Beispiel 7: Thermische Stabilität

- 10 In der folgenden Tabelle 2 sind Angaben aufgelistet, mit welcher Rate eine Zersetzung der Perfluoralkylborat-Verbindung in Tetrafluorborat-Verbindungen erfolgt. Diese Daten zeigen eindeutig, dass Trifluormethyltrifluorborat-Salze nicht thermisch stabil sind.

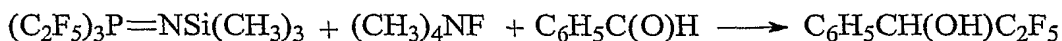
- 15 Die Zersetzungsrage wurde ermittelt, indem die Proben auf 150°C erhitzt wurden und ^{19}F NMR-spektroskopisch vermessen wurden.

Tabelle 2: Zersetzungsrate

Verbindung	Zersetzungsrate zu $[\text{BF}_4]^-$	
	150°C, 1 Stunde	150°C, 5 Stunden
1-Butyl-3-methyl-imidazolium (pentafluorethyl)trifluorborat	0	0
1-Butyl-3-methyl-imidazolium (trifluormethyl)trifluorborat	ca. 1 mol%	60 mol%

Beispiel 8:

Synthese von 2,2,3,3,3-Pentafluor-1-phenylpropan-1-ol



- 30 1,59 g (16.1 mmol) Tetramethylammoniumfluorid und 8,54 g (80,5 mmol) Benzaldehyd werden in 20 ml trockenem 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Zu

dieser Lösung werden bei -30°C Badtemperatur unter Schutzgas 8,4 g (17,7 mmol) N-Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)phosphazen zugetropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird mit einer wässrigen NaOH-Lösung verdünnt (4,1 g NaOH in 40 ml Wasser) und die wässrige Phase zwei Mal mit 40 ml Diethylether extrahiert. Der Extrakt wird mit einer 0,1M Salzsäure und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel Diethylether wird abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert, wobei die Fraktion bei 110-115°C der Verbindung 2,2,3,3,3-Pentafluor-1-phenylpropan-1-ol entspricht (2,3 g). Die Ausbeute liegt bei 63,2 %.

¹⁹F NMR: ppm (Acetonitril-D₃; Referenz: CCl₃F): -80.63 s (CF₃); -119.19 d,d (ABX-System, CF_A); -129.19 d,d (ABX-System, CF_B); J_{A,B} = 274 Hz; ³J_{H,F(A)} = 6.5 Hz; ³J_{H,F(B)} = 19.1 Hz.
¹H NMR: ppm (Acetonitril-D₃; Referenz: TMS): 4.61 br. s (OH), 5.26 d,d (CH), 7.41 – 7.56 (C₆H₅).

Die NMR-Daten und der Siedepunkt entsprechen den Daten aus der Literatur.

Beispiel 9:

Synthese von 2,2,3,3,3-Pentafluor-1,1-diphenylpropan-1-ol

2,23 g (23,9 mmol) Tetramethylammoniumfluorid und 8,41 g (46,2 mmol) Benzophenon werden in 20 ml trockenem 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Zu dieser Lösung werden bei -30°C Badtemperatur unter Schutzgas 12,32 g (25,9 mmol) N-Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)phosphazen zugetropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und der Niederschlag unter Schutzgas abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen mit Diethylether wird er im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wird weiterhin mit 20 ml einer 20 %igen Salzsäure behandelt und die wässrige Phase mit

Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit einer 0,1 M wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel Diethylether wird abdestilliert. Man erhält 5,7 g 2,2,3,3,3-Pentafluor-1,1-diphenylpropan-1-ol entspricht, das entspricht

5

einer Ausbeute von 78,9 %.

Schmelzpunkt: 82-83°C.

^{19}F NMR: ppm (Acetonitril- D_3 ; Referenz: CCl_3F): -76.32 t (CF_3) ; -114.71 q (CF_2); $^3J_{\text{F},\text{F}} = 0.9$ Hz.

10

^1H NMR: ppm (Acetonitril- D_3 ; Referenz: TMS): 5.03 br. s (OH), 7.31 – 7.42 (6H, C_6H_5), 7.58 – 7.63 (4H, C_6H_5).

15

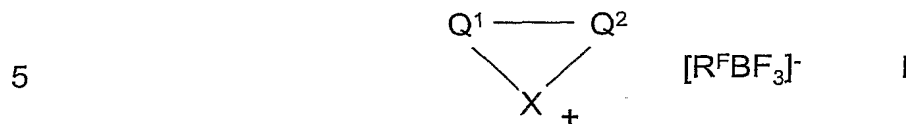
20

25

30

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I



worin

X NR¹ oder N(R¹)₂,

-Q¹-Q²- -CHR³-CHR⁴-CHR⁵-CHR⁶,

10 -CR²=CR³-CR⁴=CR⁵-CR⁶= oder

-CR⁷=CR⁸-NR¹⁰-CR⁹=,

R¹ jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-10 C-Atomen oder
-(CH₂)-R¹¹,

R²-R⁶ Wasserstoff oder Alkyl mit 1-10 C-Atomen,

15 R⁷-R⁹ Wasserstoff, Alkyl mit 1-10 C-Atomen oder Aryl,

R¹⁰ Alkyl mit 2-8 C-Atomen oder -(CH₂)-R¹¹,

R¹¹ perfluoriertes oder teilweise fluoriertes Alkyl mit 1-8 C-Atomen,

R^F perfluoriertes Alkyl mit 2-8 C-Atomen und

20 Aryl Phenyl, perfluoriertes Phenyl oder durch Alkyl mit 1-8 C-Atomen
substituiertes Phenyl oder perfluoriertes Phenyl

bedeutet,

wobei die Verbindungen

1-Methyl-3-Ethylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat, 1-Methyl-3-

Ethylimidazolium (n-heptafluorpropyl)trifluorborat und 1-Methyl-3-

25 Ethylimidazolium (n-nonafluorbutyl)trifluorborat ausgenommen sind.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass -Q¹-Q²-
-CHR³-CHR⁴-CHR⁵-CHR⁶ bedeutet.

30 3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
die Substituenten R¹ verschieden sind.

4. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $-Q^1-Q^2-$
 $-CR^2=CR^3-CR^4=CR^5-CR^6=$ bedeutet.
- 5 5. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $-Q^1-Q^2-$
 $-CR^7=CR^8-NR^{10}-CR^9=$ bedeutet.
6. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass
 die Substituenten R^1 und R^{10} in Formel I unterschiedlich sind.
- 10 7. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
 dadurch gekennzeichnet, dass R^F Perfluorethyl, Perfluorpropyl oder
 Perfluorbutyl bedeutet.
8. Verbindungen nach Anspruch 1:
 15 N-Methyl-N-butylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat,
 N-Methyl-N-hexylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat,
 N-Methyl-N-octylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat,
 1-Methyl-3-butylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat,
 1-Methyl-3-hexylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat,
 20 oder 1,2-Dimethyl-3-butylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat.
9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach einem oder mehreren
 der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass
 in der ersten Stufe eine Verbindung der Formel II
 25
$$(R^F)_3P=NSi(R^{12})_3 \quad II$$

 worin
 R^F jeweils unabhängig voneinander perfluoriertes Alky mit 2-8 C-Atomen
 und
 R^{12} jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-8 C-Atomen, Alkoxy mit
 30 1-8 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomten, Halogen oder Aryl
 bedeutet,

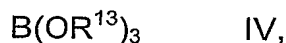
mit einem Fluorid der Formel III



worin

M Ammonium, Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der Gruppe 11 oder 12 ist

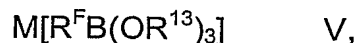
und einem Borsäureester der Formel IV



worin

R^{13} jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-8 C-Atomen oder Aryl bedeutet,

umgesetzt werden und das resultierende Salz der Formel V

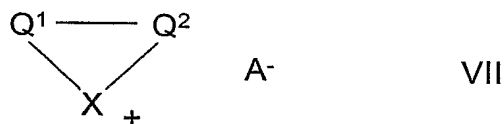


worin M, R^{F} und R^{13} eine der zuvor genannten Bedeutungen hat, in der zweiten Stufe mit HF umgesetzt wird und das resultierende Salz der Formel VI,



worin R^{F} eine zuvor genannte Bedeutung hat,

in der dritten Stufe mit einer Verbindung der Formel VII

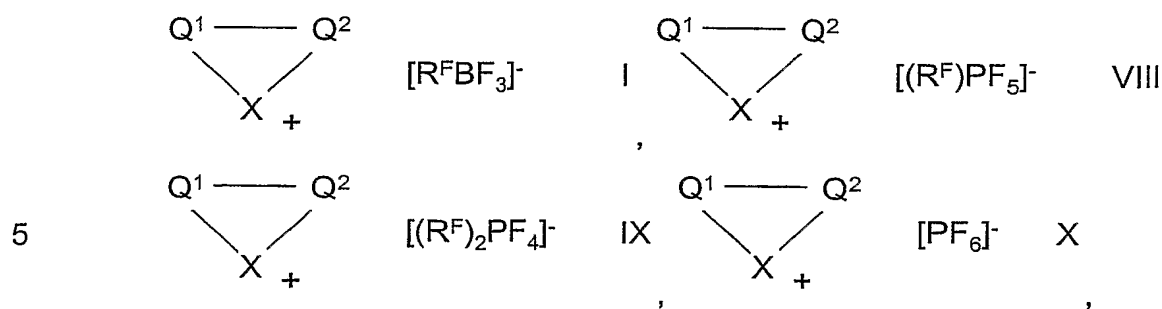


worin X und $-\text{Q}^1-\text{Q}^2-$ eine bei Formel I in Anspruch 1 bis 6 angegebene Bedeutung hat und

A^- Alkylsulfat, Alkylsulfonat, Trifluormethansulfonat, Tetrafluorborat, Acetat, Trifluoracetat, Bis(perfluoralkyl)phosphinat, F^- , HF_2^- , Cl^- , Br^- oder I^- bedeutet, umgesetzt wird.

10. Mischung der Salze der Formel I mit Salzen der Formel VIII, IX und X,

- 41 -



wobei

X, -Q¹-Q²- und R^F eine in Anspruch 1 oder in den Ansprüchen 2 bis 7 angegebene Bedeutung haben.

10

11. Mischung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie 50-75 mol% Verbindungen der Formel I und 25-50 mol% Verbindungen der Formeln VIII, IX und/oder X enthält, wobei X, -Q¹-Q²- und R^F eine in Anspruch 1 oder in den Ansprüchen 2 bis 7 angegebene Bedeutung haben.

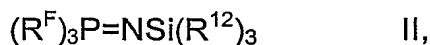
15

12. Verwendung der Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-8 als ionische Flüssigkeiten.

20

13. Verwendung der Mischung gemäss Anspruch 10 oder 11 als ionische Flüssigkeit.

14. Verbindungen der Formel II



25

worin

R^F jeweils unabhängig voneinander perfluoriertes Alkyl mit 1-8 C-Atomen und

R¹² jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-8 C-Atomen, Alkoxy mit 1-8 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomten, Halogen oder Aryl

30

bedeutet.

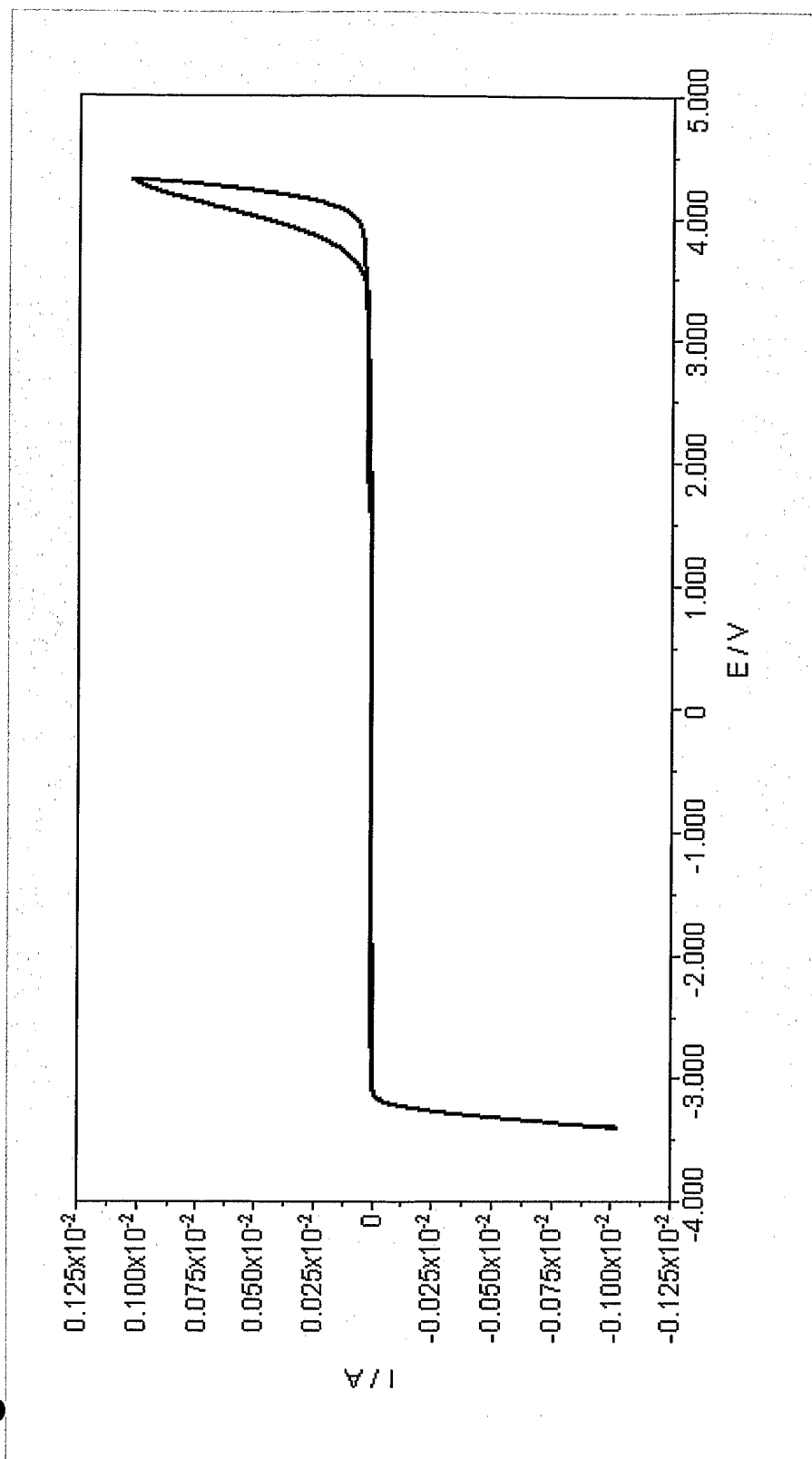
15. Verbindungen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass R^F perfluoriertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet.
- 5 16. Verbindungen nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass alle drei Substituenten R^F gleich sind.
17. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass R^{12} jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-8 C-Atomen bedeutet.
- 10 18. Verwendung der Verbindungen der Ansprüche 14 bis 17 als Alkylierungsreagenzien.

15

20

25

30

Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/000003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F5/02 H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHI-BIN ZHOU ET AL: "New hydrophobic ionic liquids based on perfluoroalkyltrifluoroborate anions" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 125, 1 March 2004 (2004-03-01), pages 471-476, XP002327607 cited in the application "introduction", compounds 1A,1B,1C	1-13
A	ZHI-BIN ZHOU ET AL: "Novel electrolyte salts based on perfluoroalkyltrifluoroborate anions. 1. Synthesis and characterization" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 123, 2003, pages 127-131, XP002327608 page 127, left column to page 129, left column (chapter 2.1)	1-13
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 August 2005

Date of mailing of the international search report

29. 08. 2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmid, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/000003

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 174 941 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 23 January 2002 (2002-01-23) cited in the application page 4, line 12 - page 4, line 12; claims; examples 1-6 -----	1-13
A	EP 1 229 038 A (MERCK PATENT GMBH) 7 August 2002 (2002-08-07) cited in the application line 3 - page 2, line 4; claims; examples 1-10 -----	1-13
A	EP 0 137 389 A (BAYER AG) 17 April 1985 (1985-04-17) Seite 1, 1. Abschnitt; Seite 10, Beispiel 7 -----	14-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims 1-13

compounds of formula I, mixtures containing these compounds, their use, and method of preparing them.

2. Claims 14-18

compounds of formula II as well as their use as alkylation reagent.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/000003

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1174941	A	23-01-2002	JP 2002033121 A	31-01-2002
			JP 2002100403 A	05-04-2002
			CN 1334615 A ,C	06-02-2002
			CN 1443382 A	17-09-2003
			EP 1174941 A2	23-01-2002
			EP 1304759 A1	23-04-2003
			WO 0207248 A1	24-01-2002
			US 2004013945 A1	22-01-2004
			US 2002028389 A1	07-03-2002
EP 1229038	A	07-08-2002	DE 10103189 A1	25-07-2002
			BR 0200169 A	15-10-2002
			CA 2368990 A1	24-07-2002
			CN 1367174 A	04-09-2002
			EP 1229038 A1	07-08-2002
			JP 2002305024 A	18-10-2002
			TW 531925 B	11-05-2003
			US 2002160261 A1	31-10-2002
EP 0137389	A	17-04-1985	DE 3336500 A1	25-04-1985
			DE 3471659 D1	07-07-1988
			EP 0137389 A2	17-04-1985
			JP 1793921 C	14-10-1993
			JP 5001796 B	11-01-1993
			JP 60123507 A	02-07-1985
			US 4620021 A	28-10-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F5/02 H01M10/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ZHI-BIN ZHOU ET AL: "New hydrophobic ionic liquids based on perfluoroalkyltrifluoroborate anions" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, Bd. 125, 1. März 2004 (2004-03-01), Seiten 471-476, XP002327607 in der Anmeldung erwähnt "introduction", Verbindungen 1A,1B,1C	1-13
A	ZHI-BIN ZHOU ET AL: "Novel electrolyte salts based on perfluoroalkyltrifluoroborate anions. 1. Synthesis and characterization" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, Bd. 123, 2003, Seiten 127-131, XP002327608 page 127, left column to page 129, left column (chapter 2.1)	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. August 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29.08.2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schmid, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 174 941 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 23. Januar 2002 (2002-01-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 12 – Seite 4, Zeile 12; Ansprüche; Beispiele 1-6 -----	1-13
A	EP 1 229 038 A (MERCK PATENT GMBH) 7. August 2002 (2002-08-07) in der Anmeldung erwähnt Zeile 3 – Seite 2, Zeile 4; Ansprüche; Beispiele 1-10 -----	1-13
A	EP 0 137 389 A (BAYER AG) 17. April 1985 (1985-04-17) Seite 1, 1. Abschnitt; Seite 10, Beispiel 7 -----	14-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/000003

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☒ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-13

Verbindungen der Formel I, Mischungen diese enthaltend, ihre Verwendung sowie Verfahren zu deren Herstellung

2. Ansprüche: 14-18

Verbindungen der Formel II sowie ihre Verwendung als Alkylierungsreagens

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1174941 A	23-01-2002	JP 2002033121 A	31-01-2002
		JP 2002100403 A	05-04-2002
		CN 1334615 A , C	06-02-2002
		CN 1443382 A	17-09-2003
		EP 1174941 A2	23-01-2002
		EP 1304759 A1	23-04-2003
		WO 0207248 A1	24-01-2002
		US 2004013945 A1	22-01-2004
		US 2002028389 A1	07-03-2002
EP 1229038 A	07-08-2002	DE 10103189 A1	25-07-2002
		BR 0200169 A	15-10-2002
		CA 2368990 A1	24-07-2002
		CN 1367174 A	04-09-2002
		EP 1229038 A1	07-08-2002
		JP 2002305024 A	18-10-2002
		TW 531925 B	11-05-2003
		US 2002160261 A1	31-10-2002
EP 0137389 A	17-04-1985	DE 3336500 A1	25-04-1985
		DE 3471659 D1	07-07-1988
		EP 0137389 A2	17-04-1985
		JP 1793921 C	14-10-1993
		JP 5001796 B	11-01-1993
		JP 60123507 A	02-07-1985
		US 4620021 A	28-10-1986